

PCT/JP2004/003995

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

19.3.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2003年 3月31日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2003-096237  
[ST. 10/C]: [JP2003-096237]

出 願 人  
Applicant(s): 株式会社ユアサコーポレーション

REC'D 13 MAY 2004

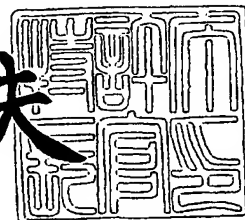
WIPO PCT

PRIORITY  
DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 4月23日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3034833

【書類名】 特許願

【整理番号】 Y0301

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01M 8/00

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府高槻市古曽部町2丁目3番21号 株式会社ユア  
サコーポレーション内

【氏名】 奥山 良一

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府高槻市古曽部町2丁目3番21号 株式会社ユア  
サコーポレーション内

【氏名】 藤田 幸雄

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府高槻市古曽部町2丁目3番21号 株式会社ユア  
サコーポレーション内

【氏名】 渡辺 勉

【特許出願人】

【識別番号】 000006688

【氏名又は名称】 株式会社ユアサコーポレーション

【代理人】

【識別番号】 100086830

【弁理士】

【氏名又は名称】 塩入 明

【選任した代理人】

【識別番号】 100096046

【弁理士】

【氏名又は名称】 塩入 みか

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012047

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0202053

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 直接メタノール形燃料電池の、燃料極の溶出防止方法、品質管理方法、運転方法及び、直接メタノール形燃料電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 プロトン導電性高分子固体電解質膜の両側に、少なくとも貴金属を担持した炭素からなる電極触媒と、パーフルオロスルホン酸を主体とするプロトン導電性高分子固体電解質とを含有する燃料極と空気極とを設けて、燃料極側に燃料としてのメタノールと水を供給し、空気極側に空気中の酸素を供給して発電するようにした直接メタノール形燃料電池に対して、

燃料電池に供給する燃料中のメタノール濃度を 2 M 超にならないようにすることにより、燃料極から燃料中へのプロトン導電性高分子固体電解質及び電極触媒の溶出を防止するようにしたことを特徴とする、直接メタノール形燃料電池の燃料極の溶出防止方法。

【請求項 2】 運転温度を 80℃ 超にならないようにすることを特徴とする、請求項 1 の直接メタノール形燃料電池の燃料極の溶出防止方法。

【請求項 3】 プロトン導電性高分子固体電解質膜の両側に、少なくとも貴金属を担持した炭素からなる電極触媒と、パーフルオロスルホン酸を主体とするプロトン導電性高分子固体電解質とを含有する燃料極と空気極とを設けて、燃料極側に燃料としてのメタノールと水を供給し、空気極側に空気中の酸素を供給して発電するようにした直接メタノール形燃料電池の品質管理方法であって、

燃料極材料の燃料中への溶出特性を評価することを特徴とする、直接メタノール形燃料電池の品質管理方法。

【請求項 4】 燃料極を 2 M 超の濃度の燃料もしくは 80℃ 超の燃料に接触させた際の、燃料極材料の燃料中への溶出に伴う燃料極の特性変化を検出することにより、溶出特性を評価するようにしたことを特徴とする、請求項 3 の直接メタノール形燃料電池の品質管理方法。

【請求項 5】 プロトン導電性高分子固体電解質膜の両側に、少なくとも貴金属を担持した炭素からなる電極触媒と、パーフルオロスルホン酸を主体とするプロトン導電性高分子固体電解質とを含有する燃料極と空気極とを設けて、燃料極側

に燃料としてのメタノールと水を供給し、空気極側に空気中の酸素を供給して発電するようにした直接メタノール形燃料電池の運転方法であって、

燃料中への燃料極材料の溶出を検出した際に、燃料濃度を下げる側、もしくは運転温度を下げる側、あるいは燃料電池の出力を制限する側に、フィードバックすることを特徴とする、直接メタノール形燃料電池の運転方法。

【請求項 6】 燃料の色を見るための窓、もしくは燃料の色を検出するためのセンサを設けて、燃料の色の变化により燃料中への燃料極材料の溶出を検出するようにしたことを特徴とする、請求項 5 の直接メタノール形燃料電池の運転方法。

【請求項 7】 プロトン導電性高分子固体電解質膜の両側に、少なくとも貴金属を担持した炭素からなる電極触媒と、パーフルオロスルホン酸を主体とするプロトン導電性高分子固体電解質とを含有する燃料極と空気極とを設けて、燃料極側に燃料としてのメタノールと水を供給し、空気極側に空気中の酸素を供給して発電するようにした直接メタノール形燃料電池であって、

燃料中への燃料極材料の溶出を検出もしくは入力するための手段と、

前記検出もしくは入力がされた際に、燃料濃度を下げる側、もしくは運転温度を下げる側、あるいは燃料電池の出力を制限する側に、フィードバックするための制御手段とを設けたことを特徴とする、直接メタノール形燃料電池。

【請求項 8】 燃料の色を見るための窓、もしくは燃料の色を検出するためのセンサを設けたことを特徴とする、請求項 7 の直接メタノール形燃料電池。

#### 【発明の詳細な説明】

#### 【0001】

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は燃料としてメタノールと水を、酸化ガスとして空気を供給して直接発電を行うことができる直接メタノール形燃料電池に関するものである。さらに言えば、直接メタノール形燃料電池の特性劣化を防止し、長期間安定して発電を行うための運転条件や品質管理などに関するものである。

#### 【0002】

#### 【従来の技術】

近年、環境問題や資源問題への対策が重要になっており、その対策のひとつとして直接形燃料電池の開発が活発に行われている。特にメタノールを燃料に用いて改質、ガス化を行うことなく直接発電に利用することができる直接メタノール形燃料電池は、構造がシンプルで小型化、軽量化が容易である。

#### 【0003】

直接メタノール形燃料電池では燃料極側にメタノール水溶液を供給すると、電池反応によって炭酸ガスが発生し、燃料排気側では廃燃料と炭酸ガスが排出される。一方、空気極側では酸化剤として空気を供給すると、電池反応により水が発生し、空気出口から排出される。

#### 【0004】

このような直接メタノール形燃料電池では電解質膜に用いられている、ナフィオン（デュポン社の登録商標）に代表されるパーフルオロスルホン酸を主体とするプロトン導電性高分子固体電解質に、燃料であるメタノールを透過する性質があるため、これによって電解質膜を透過したメタノールが空気極の分極を増大させることが知られている。このため、燃料中のメタノールには特性が最大となる、最適濃度があることが知られており、燃料のメタノール水溶液の濃度は1M（モル/dm<sup>3</sup>）程度の濃度が最も良いとされてきた。

#### 【0005】

【非特許文献1】 社団法人自動車技術会学術講演会前刷集 No.46-00, 20005062

しかしながら、上記のメタノール濃度は電解質膜のメタノールの透過による特性ロスをもとにした議論であり、特性がやや低くなる事さえ許容すれば、別段、濃度の濃い燃料を用いても構わないと考えられてきた(非特許文献1参照)。

#### 【0006】

【非特許文献2】 ジャーナル・オブ・ザ・エレクトロケミカル・ソサイエティ (J.Electrochem.Soc.) Vol 143, No.1, (1996), L12

また、電池運転温度に関しても、元々、直接メタノール形燃料電池が固体高分子形燃料電池と比較して出力特性が低いことから、なるべく、大きな出力特性を得るため、90℃程度の高温で運転する事が行われてきた。また、非特許文献2に記載されているように、近年は、自動車用燃料電池としての応用を考えてさらに

高温の130℃程度で運転することが検討されている

【0007】

また、上記のパーフルオロスルホン酸以外の、メタノール透過の少ないプロトン導電性電解質膜を開発しようとするいくつかの検討も行われているが、これまでのところ、プロトン導電性、耐熱性、等の点で十分な性能の電解質膜は開発されていない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

上述のような直接メタノール形燃料電池の実用化をはかるためには、数千から数万時間といった燃料電池の要求寿命に対して、電池が劣化せず、安定に運転できることが必要である。このような、電池の特性劣化を防止し、電池寿命の向上を図るためには電池の劣化モードを明らかにし、それぞれの劣化モードに対して、有効な対策を実施していくことが不可欠である。

【0009】

これまで考えられていた劣化モードに対し、本発明では、直接メタノール形燃料電池の固体電解質膜に持いられているパーフルオロスルホン酸や、燃料極中で燃料極触媒、PTFE微粒子とともに添加されている、微粒子状のパーフルオロスルホン酸が、燃料であるメタノール水溶液中に溶出することによって生じるモードを見出した。この劣化モードが発生すると、燃料極中で一種の結着剤として機能している微粒子状のパーフルオロスルホン酸がその機能を失うため、燃料極触媒やPTFE微粒子などの電極材料が燃料のメタノール水溶液中に溶け出し、急激に燃料が黒変するとともに、電池特性が著しく低下する。この燃料の黒変は黒色の燃料極触媒が燃料中に混入するために生じると考えられる。この劣化モードは、急激に電池特性が低下するうえに、劣化現象は不可逆的であり、一度発生すると回復の手段はないものと考えられる。

【0010】

発明者らは、直接メタノール形燃料電池の各種条件下での運転試験と、燃料であるメタノール水溶液に関する電池構成部材の安定性を検討した結果、上記の劣化モードを見出した。

## 【0011】

## 【課題を解決するための手段】

この発明は、プロトン導電性高分子固体電解質膜の両側に、少なくとも貴金属を担持した炭素からなる電極触媒と、パーフルオロスルホン酸を主体とするプロトン導電性高分子固体電解質とを含有する燃料極と空気極とを設けて、燃料極側に燃料としてのメタノールと水を供給し、空気極側に空気中の酸素を供給して発電するようにした直接メタノール形燃料電池に対して、燃料電池に供給する燃料中のメタノール濃度を 2 M ( $\text{mol}/\text{dm}^3$ ) 超にならないようにすることにより、燃料極から燃料中へのプロトン導電性高分子固体電解質及び電極触媒の溶出を防止するようにしたことを特徴とする、直接メタノール形燃料電池の燃料極の溶出防止方法にある。

好ましくは、運転温度を 80℃ 超にならないようにする。

## 【0012】

またこの発明は、プロトン導電性高分子固体電解質膜の両側に、少なくとも貴金属を担持した炭素からなる電極触媒と、パーフルオロスルホン酸を主体とするプロトン導電性高分子固体電解質とを含有する燃料極と空気極とを設けて、燃料極側に燃料としてのメタノールと水を供給し、空気極側に空気中の酸素を供給して発電するようにした直接メタノール形燃料電池の品質管理方法であって、燃料極材料の燃料中への溶出特性を評価することを特徴とする、直接メタノール形燃料電池の品質管理方法にある。

好ましくは、燃料極を 2 M 超の濃度の燃料もしくは 80℃ 超の燃料に接触させた際の、燃料極材料の燃料中への溶出に伴う燃料極の特性変化を検出することにより、溶出特性を評価する。

## 【0013】

またこの発明は、プロトン導電性高分子固体電解質膜の両側に、少なくとも貴金属を担持した炭素からなる電極触媒と、パーフルオロスルホン酸を主体とするプロトン導電性高分子固体電解質とを含有する燃料極と空気極とを設けて、燃料極側に燃料としてのメタノールと水を供給し、空気極側に空気中の酸素を供給して発電するようにした直接メタノール形燃料電池の運転方法であって、燃料中へ



の燃料極材料の溶出を検出した際に、燃料濃度を下げる側、もしくは運転温度を下げる側、あるいは燃料電池の出力を制限する側に、フィードバックすることを特徴とする。

好ましくは、燃料の色を見るための窓、もしくは燃料の色を検出するためのセンサを設けて、燃料の色の変化により燃料中への燃料極材料の溶出を検出する。

#### 【0014】

またこの発明は、プロトン導電性高分子固体電解質膜の両側に、少なくとも貴金属を担持した炭素からなる電極触媒と、パーフルオロスルホン酸を主体とするプロトン導電性高分子固体電解質とを含有する燃料極と空気極とを設けて、燃料極側に燃料としてのメタノールと水を供給し、空気極側に空気中の酸素を供給して発電するようにした直接メタノール形燃料電池であって、燃料中への燃料極材料の溶出を検出もしくは入力するための手段と、前記検出もしくは入力がされた際に、燃料濃度を下げる側、もしくは運転温度を下げる側、あるいは燃料電池の出力を制限する側に、フィードバックするための制御手段とを設けたことを特徴とする。

好ましくは、燃料の色を見るための窓、もしくは燃料の色を検出するためのセンサを設ける。

#### 【0015】

この発明は、燃料極、空気極、電解質膜、特に燃料極中のパーフルオロスルホン酸系電解質が燃料であるメタノール水溶液中に溶出する現象が、燃料中のメタノール濃度および燃料電池の運転温度と密接に関係しているとの知見に基づくものである。燃料極中のパーフルオロスルホン酸固体電解質が燃料であるメタノール水溶液中に溶出する現象は、燃料中のメタノール濃度が高いほど、また電池の運転温度が高いほど顕著に起こり、このことを発明者は実験的に確認した。

#### 【0016】

燃料中のメタノール濃度と電池温度の間にも相関関係があり、直接メタノール形燃料電池の電解質膜に持いられているパーフルオロスルホン酸膜はもともとメタノールを透過させやすい性質を持っており、燃料極に供給したメタノールの一部は電池から電流を取り出すかどうかに関わらず、その一部は空気極側に透過し

ていく。そして透過したメタノールは、空気極の触媒と空気極に供給されている空気によって急激に酸化され、電池全体が発熱する。したがって、濃い燃料を電池に供給すると、メタノールの透過によって電池温度がさらに上昇する。さらにこのメタノール透過は電池温度が高いほど大きくなるため、一旦、濃い燃料を電池に供給すると、急速に温度が上がり、電池の劣化は急速に進行する。

**【0017】**

このような燃料電池からの燃料極材料の燃料への溶出を防止するために、本発明では、燃料中のメタノール濃度を 2 M 超にならないように規定するとともに、電池の運転温度を好ましくは 80℃ 超にならないように規定する。燃料極材料の溶出を完全に防止するためには、2.0M 以下のなるべく低いメタノール濃度で運転することが有効であり、望ましくは 0.5~1.0M の範囲での運転が望ましい。

**【0018】**

本発明の運転濃度範囲や、運転温度で、直接メタノール形燃料電池システムを制御するため、燃料電池スタック中に燃料中のメタノール濃度を感知するためのダミーセルを挿入して、濃度を検出しても良いし、燃料タンクもしくは燃料配管中にメタノールセンサーを設置して検出しても良い。また、電池温度に関しても、燃料電池スタックに直接、熱電対やサーミスターを設置し、温度を検出しても良いし、スタックの燃料出口もしくは燃料配管中の燃料温度を検出しても良い。

**【0019】**

検出した燃料中のメタノール濃度および電池温度を制御回路に取り込み、スタックに 2.0M 以上のメタノール濃度の燃料を供給しないように、また好ましくは 80℃ 以上の温度にならないように制御する。ただし、システム起動時には 2.0M を超えない範囲で、濃い濃度のメタノールをスタックに供給することが望ましい。

**【0020】**

メタノール濃度および運転温度は、その電池の必要出力を維持できるかぎり、なるべく低いメタノール濃度、なるべく低いメタノール濃度で運転させることが望ましい。このような制御を行うためには、先の制御回路の中に、このような論理回路を組み入れれば良い。

**【0021】**

次に燃料極材料の燃料への溶出特性を評価すると、直接メタノール形燃料電池の品質管理を行うことができる。品質管理は、例えば高濃度のメタノールを用いて、あるいは高温の運転温度で、燃料極材料の溶出を加速して評価しても、あるいは通常の運転条件で評価しても良い。

#### 【0022】

また燃料電池の運転中に、燃料極材料の溶出を検出し、燃料濃度を薄め、あるいは運転温度を低下させ、もしくは出力を制限する方向にフィードバックすると、燃料電池の劣化が進行することを防止し、燃料電池の耐久性を増すことができる。このためには、燃料パイプや循環タンクなどに覗き窓を設けて、燃料の黒変などを目視で観察し、劣化が生じたことを制御回路に入力できるようにしても良い。あるいは比色センサなどのセンサにより、燃料の黒変などを検出して、フィードバックしても良い。

#### 【0023】

##### 【発明の実施の形態】

以下に実施例を説明するが、これに限るものではない。電解質膜にはパーフルオロスルホン酸系電解質膜として一般的な、デュポン社のナフィオン（ナフィオンは登録商標）を用いた。空気極は、空気極材料としての白金の微粒子を炭素粉末上に担持させた空気極触媒と、PTFE微粒子に、パーフルオロスルホン酸系電解質（ナフィオン）の溶液を混合してペーストとし、ガス拡散層としてPTFE（ポリテトラフルオロエチレン）溶液を含浸させて撥水処理を行ったカーボンペーパーに、ペーストを塗布し100℃で乾燥して作製した。燃料極は、同様に空気極と同じく撥水処理を行ったカーボンペーパーをガス拡散層に用い、燃料極材料としての白金-ルテニウムの微粒子を炭素粉末上に担持させた燃料極触媒と、PTFE微粒子、ナフィオン溶液を混合して得たペーストを塗布して、100℃で乾燥して作製した。これらの空気極、燃料極を、乾燥後に、電解質膜に積層し、130℃でホットプレスして接合し、MEA（電解質/電極接合体）を得た。MEA中では、電極中のナフィオン溶液は乾燥され、樹脂状態となり、電極部分にプロトン導電性を付与するとともに、一種の結着剤となって触媒やPTFE粒子を結合する役割を担っている。またパーフルオロスルホン酸は電極中で例え

ば微粒子状の形態で存在するが、連続膜状の形態で存在しても良い。

#### 【0024】

さらに、このようにして作製したMEAを、ガスリークの防止のためにフェノール樹脂を含浸させたグラファイト製の空気極セパレータ板（溝深さ：3mm、溝幅：3mm）、燃料極セパレータ板（溝深さ1mm、溝幅：3mm）によって挟み込み、単電池を構成した。

#### 【0025】

次に本発明の効果を確認するため、上記の劣化モードによる特性劣化を、単電池に対して検証した。80℃、1Mメタノール水溶液を燃料として燃料流速：4m<sup>3</sup>/分、空気流速：1<sup>3</sup>/分の標準条件で、単電池の初期特性を評価した。次に初期特性を評価済みの単電池を、各種の運転温度、メタノール濃度で200mA/cm<sup>2</sup>で8時間連続運転した。その連続運転後、初期特性を測定したのと同じ標準条件で再度試験し、連続試験前後の電流密度200mA/cm<sup>2</sup>における出力密度を算出し、その変化から特性の劣化を評価した。さらに燃料極触媒の脱落は、試験後の燃料廃液の色を目視で確認することによって行った。また黒変した燃料廃液を分析し、白金およびルテニウムの存在の有無を原子吸光法によって確認した。

#### 【0026】

試験結果を表1～5に示す。0.5Mの燃料濃度で80℃以下では、電流密度200mA/cm<sup>2</sup>では8時間の連続運転は出来なかった。燃料濃度が低すぎる場合には、連続運転が出来ないことが分かった。しかしながら、1.0M、1.5Mでは50～90℃の温度域で連続運転が可能であり、燃料の黒変、特性劣化は観察されず、幾分特性が向上する現象が認められた。

#### 【0027】

2.0Mの80℃以上の連続運転では燃料が黒変し、Pt, Ruが燃料中に確認された。この条件では燃料極の電位がRuの溶出電位を超えていないにも関わらず、上記の劣化モードにより燃料極のナフィオンが溶出し、電極触媒の一部が流出したことが判明した。さらに2.5Mの燃料ではその現象が顕著になり、今回検討を行ったいずれの温度においても、特性の急激な劣化が認められた。また、運転温度が高いほどこの現象は著しかった。なお燃料極の電位がRuの溶出電位を超

えることにより燃料極触媒が燃料中に溶出する現象を転極と呼ぶ。

#### 【0028】

次に本発明の実施形態の一例を図1に示す。図において、2は直接メタノール形燃料電池で、4はその燃料電池スタックで、6は高濃度メタノールタンクで、純メタノールや60重量%メタノールなどの高濃度のメタノールを貯蔵する。8は循環タンクで、0.5～2M濃度のメタノール-水燃料を貯蔵し、10は廃液タンクで、気液分離槽を兼ね、12は制御回路である。14は冷却用のラジエターで、16はそのファン、18はラジエターを迂回するためのバイパス弁である。P1は燃料供給ポンプ、P2は燃料調整ポンプで、高濃度メタノールを循環タンク8に補給する。P3は空気ポンプ、P4は廃液ポンプで、廃液を循環タンク8へ注入する。

#### 【0029】

燃料電池2には各種のセンサが設けられ、CSはメタノール濃度センサ、TSは温度センサで、廃液温度を検出する。この温度はスタック4内の温度とほぼ等しく、温度センサTSの温度を運転温度とする。LS1～LS3はレベルセンサで、レベルセンサLS1は循環タンク8の液面高さを検出し、レベルセンサLS2は高濃度メタノールタンク6の液面高さを検出し、レベルセンサLS3は廃液タンク10の液面高さを検出する。

#### 【0030】

DSは劣化センサで、電極の溶出や転極を検出し、例えば光センサや比色センサなどにより、電極触媒の溶出による燃料の黒変や色の変化を検出する。また燃料の導電率や誘電率、誘電損失などの電気特性の変化を検出する。あるいはイオンセンサにより、燃料中に溶出したナフィオンに基づくフッ素イオンを検出する。またPHセンサにより、強酸性物質であるナフィオンの溶出による、PHの変化を検出する。色の変化や電気特性の変化を検出する場合、燃料極材料の溶出の他に転極も検出でき、フッ素イオンの検出やPHの監視を行う場合、主として燃料極材料の溶出を検出することになる。燃料の色の変化や電気特性の変化は、主として燃料中に溶出した触媒（炭素粉末やPt, Ruなど）によるもので、劣化センサDSはこれらが蓄積しやすい循環タンクの、特に下部の位置に設けること

が好ましい。フッ素イオンの検出やPHの検出の場合、劣化センサDSの設置位置は任意である。燃料の黒変は目視でも検出でき、例えば循環タンク8の下部などに覗き窓Wを設けて、外部から燃料タンクの色を確認できるようにする。そして目視で燃料の黒変を発見すると、マニュアルスイッチSWから制御回路12へ入力できるようにする。

#### 【0031】

これらのポンプ、センサー、弁の開閉等は制御装置で管理され、燃料電池システムの状態に応じて制御される必要がある。その制御方法の一例を表6、表7に示す。燃料濃度が0.5M以下まで下がった場合には燃料調整ポンプを運転し、燃料循環タンクに高濃度メタノールを一定量供給し、燃料循環タンク内の燃料のメタノール濃度を2Mを越えない範囲で、高くする。また、燃料循環タンクの燃料レベルが満タン状態の場合は高濃度メタノールの追加ができないため、80℃を越えない範囲で運転温度を上げ、水分の蒸発を大きくし、燃料レベルを下げる必要がある。このため、例えば、ラジエター機構を迂回させ、運転温度の上昇を図る。この際には燃料流速は大きすぎないことが望ましい。また、それ以外の方法としては燃料調整ポンプを逆回転させ、高濃度メタノールタンク内に燃料循環タンクの燃料の一部をくみ上げ、燃料レベルを下げる方法も考えられる。

#### 【0032】

燃料濃度が2M以上になってしまった場合には排液ポンプを作動させ、廃液タンクの中に回収した低濃度メタノール廃液を燃料循環タンク内供給する。また、燃料循環タンクの燃料レベルが満タン状態の場合は低濃度メタノール廃液の追加ができないため、先と同じく、ラジエター機構を迂回させ、運転温度の上昇を図ることも考えられるが、燃料温度が高くなると本発明の劣化モードによるMEAの劣化が進行するため、。この際には運転温度を上げないことが望ましい。このため、燃料調整ポンプを逆回転させ、高濃度メタノールタンク内に燃料循環タンクの燃料の一部をくみ上げ、燃料レベルを下げる方法が有効と考える。

#### 【0033】

次に電池起動時や運転温度が設定温度以下になった場合には、電池温度を上げるために、ラジエターバイパス弁をバイパス側にしてラジエターで冷却を行わな

いとともに、燃料濃度を 2 M を越えない範囲で大きくし、メタノールクロスリークを利用して電池温度の上昇を図ることができる。

#### 【0034】

また、電池温度が 80℃ を越えるような場合には電池温度を下げるために、ラジエターバイパス弁をラジエター側として燃料の冷却を行うとともに、燃料濃度を 0.5 M 以下にならない範囲で低下させることができる。

#### 【0035】

制御回路 12 の構成を図 2 に示すと、20 は入力インターフェースで、センサ CS, TS, LS1 ~ LS3 などからの信号を入力されて、燃料電池 2 の状態を把握する。また CPU (制御処理装置) 22 は、入力インターフェース 20 からのセンサ信号と、起動信号と、劣化検出部 26 からの信号を用いて、出力インターフェース 24 を介して、ポンプ P1 ~ P4, バイパス弁 18, ファン 16 など を駆動する。起動信号は、燃料電池 2 の起動時にオンし、起動から所定時間の間、あるいは燃料電池温度が所定温度に達するまでの間は、表 6、表 7 に示すように、目標温度をやや高め (80℃ 以下) に、燃料濃度をやや濃いめ (2 M 以下) に、制御目標を変更する。

#### 【0036】

劣化検出部 26 は、マニュアルスイッチ SW や劣化センサ DS からの信号で、劣化を検出し、制御目標を変更する。例えば劣化センサ DS の信号により、劣化無し、劣化レベル 1, 劣化レベル 2, 劣化レベル 3 の 4 つのレベルに、燃料電池の状態を判別できるとする。劣化無しの場合は表 6、表 7 などに記載の条件で制御を施し、劣化レベル 1 で燃料濃度の上限を 1.5 M に、電池温度の上限を 70℃ に変更し、劣化レベル 2 で燃料濃度の上限を 1 M に、電池温度の上限を 60℃ に変更し、劣化レベル 3 では燃料電池の運転を終了する。また劣化検出部 26 は LCD 28 などの表示部を介して、劣化の程度などを表示する。劣化を検出した際の処理は、燃料電池での燃料濃度の目標値を低下させ、運転温度の目標値を低下させて、劣化の進行を阻止することである。あるいは燃料濃度や運転温度の目標値を低下させることに代えて、またはこれらに加えて、燃料電池の出力 (出力電流や出力電力など) に上限を課す、あるいは上限が既に存在する場合は、上限

を低下させるなどにより、出力を制限しても良い。これらによって、燃料電池の寿命や耐久性を大幅に延ばすことができる。

#### 【0037】

次に燃料電池の品質管理の面から、燃料極の溶出について説明する。例えば製造した燃料電池に対して、単電池であるいは燃料電池スタックで、所定の条件で動作させて、燃料極材料の溶出の有無を検査すれば、燃料電池の品質管理を行うことができる。運転条件としては、例えば代表的なサンプルに対して、通常の運転条件よりも厳しい条件、メタノール濃度が2 M超で、例えば4 M～60 %メタノールなど、運転温度が80℃超で、例えば90～110℃などで、燃料電池として使用し、燃料中への燃料極材料の溶出の有無や溶出量などの溶出特性を測定する。あるいはこのような耐久条件の前後での電圧／電流特性の変化などを測定する。

#### 【0038】

上記のような加速テストに変えて、通常の使用条件で燃料電池を作動させた際の、燃料極材料の溶出の有無や電圧／電流特性の変化などを測定しても良い。また単電池や燃料電池スタックなどの電池を試料として、溶出特性を評価することに代えて、燃料極単体で溶出特性を評価しても良い。例えばMEAの製造方法として説明したようにして、撥水处理済みのカーボンペーパーに、燃料極材料のペーストを塗布し、ホットプレス温度に相当する温度などで乾燥する。乾燥温度は、MEAを製造する際に経験する最高温度が好ましいが、MEAでの燃料極材料の溶出特性と相関が取れる範囲であればよい。そして乾燥済みの単独の燃料極に対して、燃料中への燃料極材料の溶出を評価すればよい。

#### 【0039】

燃料極材料の溶出の有無や程度は、単電池や燃料電池スタックで評価する場合も、燃料極単独でその特性変化から評価する場合も、燃料の黒変、電気特性の変化、フッ素イオンの検出、PHの変化、原子吸光分析などの微量元素分析などを用いればよい。さらに耐久テストの前後での電圧／電流特性の変化などからも、間接的に燃料極材料の溶出を評価できる。評価に用いる溶媒は、メタノールー水などに限らず、イソパノールー水などの極性溶媒であれば良い。



## 【0040】

図3に、6Mのメタノール-水混合燃料を用い、80℃（下限温度）～90℃（上限温度）の間で、30分間燃料電池を動作させた前後での、電圧／電流特性の変化を示す。この例では、燃料極や空気極の固体電解質膜（ナフィオン膜）へのホットプレス温度を190℃にし、燃料極中のナフィオンの溶出を抑制するようにした。6Mのメタノールを用いると、燃料中への燃料極触媒の溶出が検出され、溶出量はホットプレス温度が低い程大きく、また30分間の6Mメタノール中での運転の影響は、ホットプレス温度が低い程大きかった。

## 【0041】

【表 1】

表 1 本発明の効果

連続試験条件	設定温度	50	60	70	80	85	90
	燃料 メタノール濃度	0.5M	0.5M	0.5M	0.5M	0.5M	0.5M
出力密度 (mW/cm <sup>2</sup> )	連続運転前	72	75	75	74	71	73
	連続運転後	-	-	-	75	73	74
燃料廃液の黒変の有無		-	-	-	なし	なし	なし
備考		200mA/cm <sup>2</sup> で連続運転 できず	200mA/cm <sup>2</sup> で連続運転 できず	200mA/cm <sup>2</sup> で連続運転 できず			

【0042】

【表 2】

表2 本発明の効果

試験条件	設定温度	50	60	70	80	85	90
	燃料 メタノール濃度	1.0M	1.0M	1.0M	1.0M	1.0M	1.0M
出力密度 (mW/cm <sup>2</sup> )	連続運転前	75	74	71	74	73	72
	連続運転後	76	75	75	76	73	76
燃料廃液の黒変の有無		なし	なし	なし	なし	なし	なし
備考							

【0043】

【表 3】

表3 本発明の効果

試験条件	設定温度	50	60	70	80	85	90
	燃料 メタノール濃度	1.5M	1.5M	1.5M	1.5M	1.5M	1.5M
出力密度 (mW/cm <sup>2</sup> )	連続運転前	72	74	74	73	73	75
	連続運転後	74	76	75	74	73	74
燃料廃液の黒変の有無		なし	なし	なし	なし	なし	なし
備考							

【0044】

【表 4】

表4 本発明の効果

試験条件	設定温度	50	60	70	80	85	90
	燃料 メタノール濃度	2.0M	2.0M	2.0M	2.0M	2.0M	2.0M
出力密度 (mW/cm <sup>2</sup> )	連続運転前	70	73	73	73	74	74
	連続運転後	74	75	74	72	70	68
燃料廃液の黒変の有無		なし	なし	なし	あり	あり	あり
備考					Pt, Ru 検出	Pt, Ru 検出	Pt, Ru 検出

【0045】

【表 5】

表5 本発明の効果

試験条件	設定温度	50	60	70	80	85	90
	燃料 メタノール濃度	2.5M	2.5M	2.5M	2.5M	2.5M	2.5M
出力密度 (mW/cm <sup>2</sup> )	連続運転前	72	73	71	72	74	73
	連続運転後	71	65	60	62	51	48
燃料廃液の黒変の有無		あり	あり	あり	あり	あり	あり
備考		Pt, Ru 検出	Pt, Ru 検出	Pt, Ru 検出	Pt, Ru 検出	Pt, Ru 検出	Pt, Ru 検出

【0046】

【表 6】

表 6 燃料電池システムの制御方法(循環タンクが満タンでないとき)					
	燃料濃度			電池温度	
	0.5M以下	通常運転時 (0.5M~2M)	2M以上	起動時もしくは 設定温度以下	通常運転時 設定温度範囲内
①空気ポンプ	—	—	—	—	80℃以上
②燃料供給ポンプ	流速大	—	流速大	流速小	流速大
③燃料濃度調整ポンプ	燃料濃度大へ (2M以下)	—	燃料濃度小へ (0.5M以上)	燃料濃度大へ (2M以下)	—
④廃液ポンプ	流速大	—	流速大	流速小	燃料濃度小へ (0.5M以上)
⑤ラジエターバイパス弁	—	—	—	バイパス側	ラジエター側
⑥ラジエターファン	—	—	—	停止	運転

【0047】

【表 7】

表 7 燃料電池システムの制御方法(循環タンクが満タンの時)					
	燃料濃度		電池温度		
	0.5M以下	通常運転時 (0.5M~2M)	2M以上	起動時もしくは 設定温度以下	通常運転時 設定温度範囲内
①空気ポンプ	—	—	—	—	80℃以上
②燃料供給ポンプ	流速小	—	流速大	流速小	—
③燃料濃度調整ポンプ	燃料濃度大へ (2M以下)	—	逆回転させ、 循環タンクレベ ルを下げる	燃料濃度大へ (2M以下)	逆回転させ、循 環タンクレベル を下げる
④廃液ポンプ	流速小	—	燃料濃度小へ (0.5M以下)	—	燃料濃度小へ (0.5M以上)
⑤ラジエーターバイパス弁	バイパス側	—	流速大	流速小	流速大
⑥ラジエーターファン	停止	—	ラジエーター側	バイパス側	ラジエーター側
			運転	停止	運転

【0048】

【発明の効果】



以上のように、本発明は直接メタノール形燃料電池の劣化防止や品質管理に有効であり、本発明によって、長寿命の小型分散型電源の作製が可能となる。

### 【図面の簡単な説明】

【図 1】 実施例の直接メタノール形燃料電池のブロック図

【図 2】 実施例での制御部のブロック図

【図 3】 燃料極の溶出に伴う電圧電流特性の変化を示す特性図

### 【符号の説明】

2	直接メタノール形燃料電池
4	燃料電池スタック
6	高濃度メタノールタンク
8	循環タンク
10	廃液タンク
12	制御回路
14	ラジエター
16	ファン
18	バイパス弁
20	入力インターフェース
22	制御処理装置 (CPU)
24	出力インターフェース
26	劣化検出部
28	LCD
P1	燃料供給ポンプ
P2	燃料調整ポンプ
P3	空気ポンプ
P4	廃液ポンプ
CS	メタノール濃度センサ
TS	温度センサ

LS1～LS3 レベルセンサ

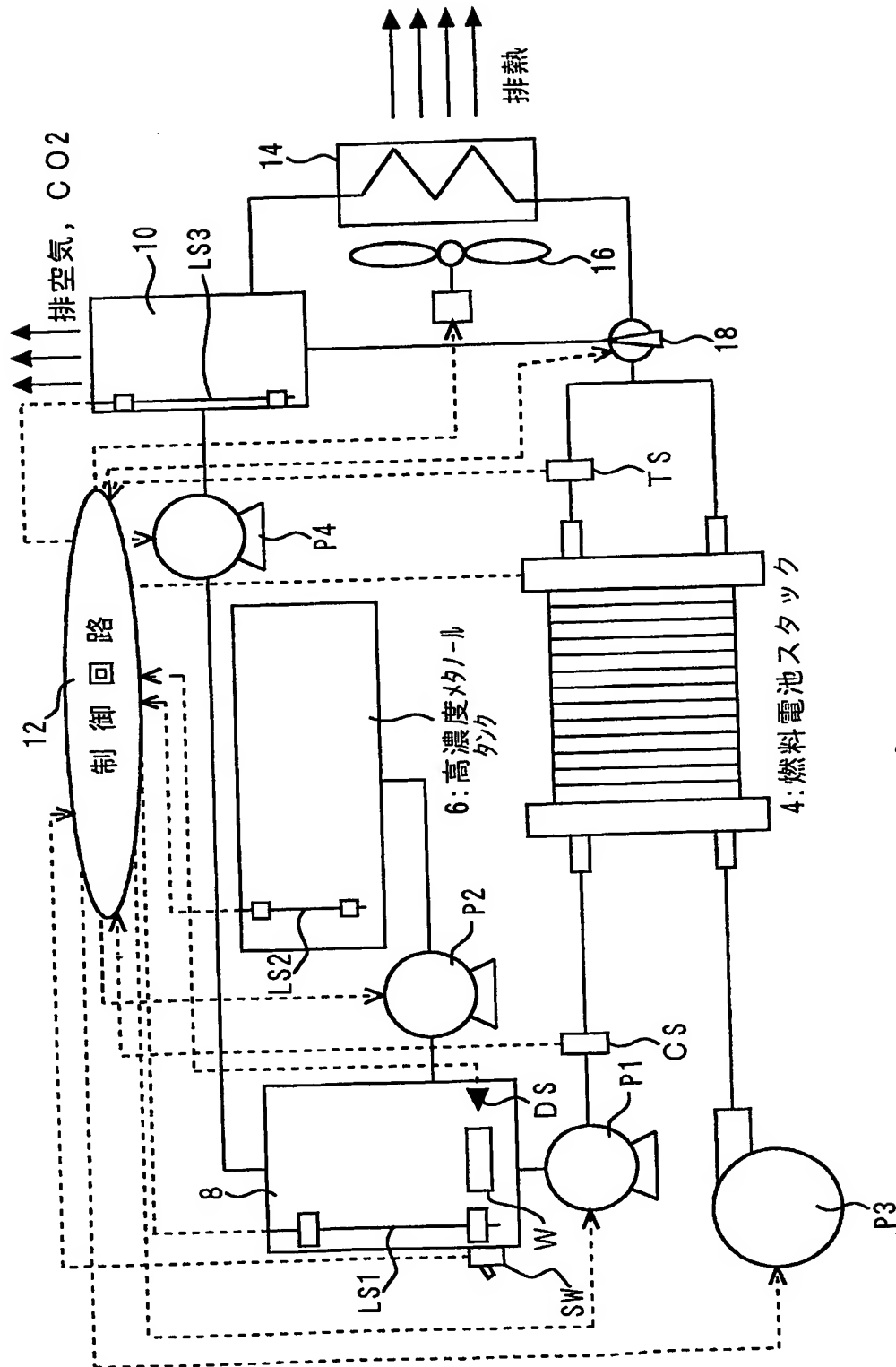
DS 劣化センサ

W 覗き窓

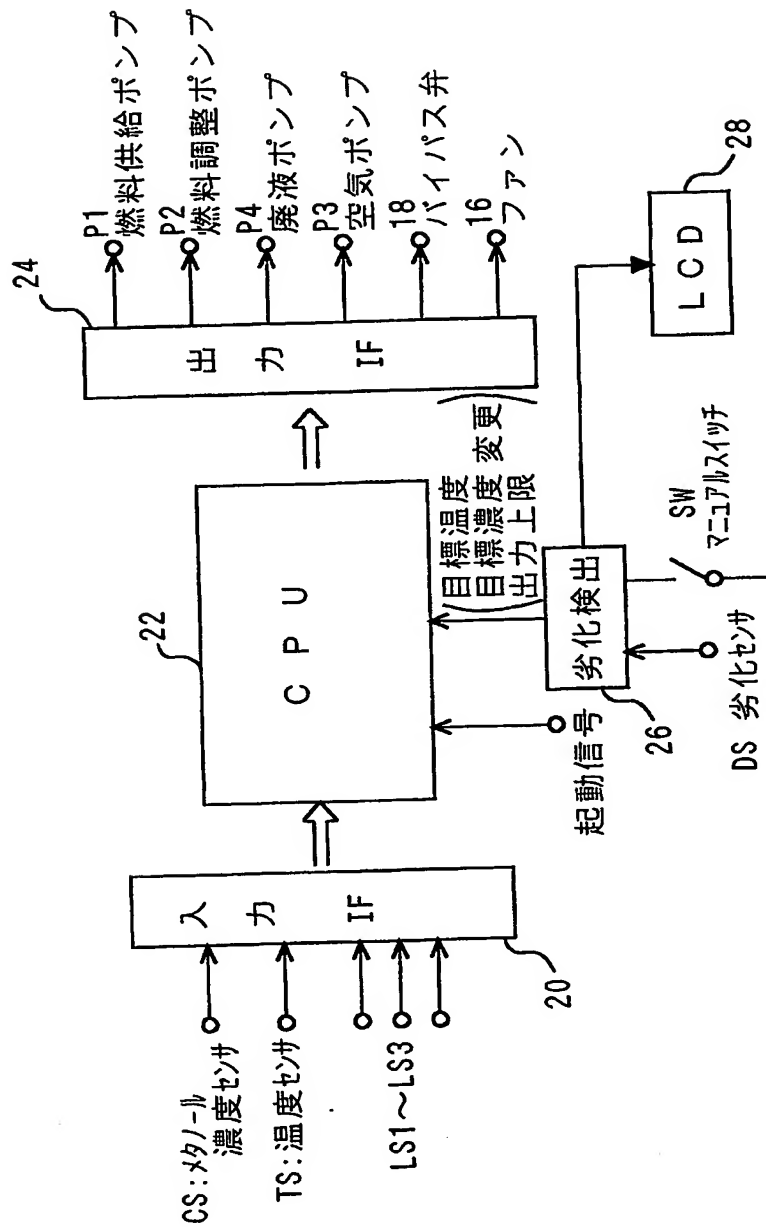
SW マニュアルスイッチ

【書類名】 図面

【図 1】

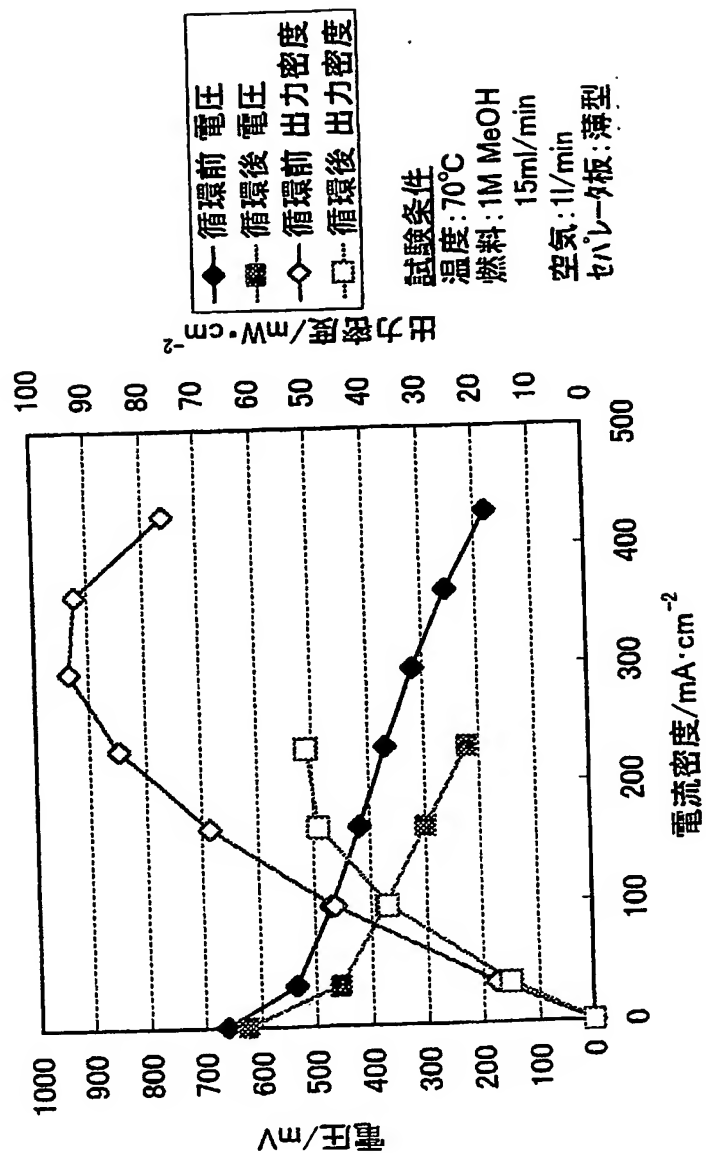


【図2】



12

【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【構成】 直接メタノール形燃料電池での、燃料極材料の燃料への溶出を監視する。溶出は、2 M以上の高濃度燃料や80℃を越える運転温度で、燃料極中のパーフルオロスルホン酸ポリマーが燃料中に溶出することに起因して生じ、電極触媒が燃料中に溶出して、特性が劣化する。燃料電池の運転条件を、燃料濃度を2 M以下、運転温度を80℃以下に制限して溶出を防止し、また燃料電池の製造時に溶出特性を評価して品質管理を施す。さらに燃料の色などにより溶出の有無を検出し、溶出時には運転温度や燃料濃度の上限を下げて、それ以上の溶出を防止する。

【効果】 燃料極材料の溶出を防止し、直接メタノール形燃料電池の耐久性を向上できる。

【選択図】 図1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-096237
受付番号	50300534520
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成15年 4月 1日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成15年 3月31日

次頁無

特願 2 0 0 3 - 0 9 6 2 3 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 6 6 8 8 ]

1. 変更年月日

1 9 9 9 年 7 月 2 日

[変更理由]

住所変更

住 所

大阪府高槻市古曽部町二丁目 3 番 2 1 号

氏 名

株式会社ユアサコーポレーション